

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720101150068

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

二氧化硅对氧化铝凝胶高温相变的影响机理及在氧化铝纤维中的应用

Effects of Silica on Phase Transformation of Alumina Gel
and Its Application in Alumina Fibers

何 静

指导教师姓名: 陈立富 教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2013 年 月

论文答辩时间: 2013 年 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 月

二氧化硅对氧化铝凝胶高温相变的影响机理及在氧化铝纤维中的应用

何静

指导教师
陈立富
教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
论文插图.....	V
论文表格.....	VII
第一章 绪论.....	1
1.1 氧化铝纤维的研究背景.....	1
1.2 氧化铝纤维的制备方法.....	2
1.2.1 淤浆法.....	2
1.2.2 预聚合法.....	2
1.2.3 卜内门法.....	3
1.2.4 浸渍法.....	3
1.2.5 溶胶凝胶法.....	3
1.3 氧化铝纤维研究现状.....	4
1.3.1 国外现状.....	4
1.3.2 国内现状.....	7
1.3.3 氧化铝纤维的研究进展.....	8
1.4 氧化铝凝胶纤维的高温相变及控制.....	11
1.4.1 氧化铝的相变.....	11
1.4.2 二氧化硅对氧化铝相变的影响.....	12
1.5 论文拟解决的主要科学问题.....	15
第二章 实验部分.....	16
2.1 实验材料及设备.....	16
2.1.1 实验原材料及试剂.....	16
2.1.2 实验设备及仪器.....	16
2.2 氧化铝纤维的制备.....	18

2.2.1 铝溶胶的制备.....	18
2.2.2 二氧化硅溶胶的制备.....	18
2.2.3 氧化铝凝胶纤维的制备.....	19
2.2.4 氧化铝凝胶纤维的干燥和热处理.....	19
2.3 分析表征	20
2.3.1 傅立叶变换红外光谱分析 (FTIR)	20
2.3.2 核磁共振分析 (^{27}Al NMR, ^{29}Si NMR)	21
2.3.3 X射线衍射分析 (XRD)	21
2.3.4 pH值.....	21
2.3.5 粘度.....	21
2.3.6 溶胶粒径.....	21
2.3.7 综合热分析 (TG-DTA)	22
2.3.8 扫描电镜 (SEM)	22
2.3.9 透射电镜 (TEM)	22
第三章 铝硅溶胶的制备及其表征	23
3.1 铝溶胶	23
3.1.1 铝溶胶的化学结构表征.....	23
3.1.2 铝溶胶形貌.....	28
3.2 二氧化硅溶胶	29
3.2.1 二氧化硅溶胶的稳定性.....	29
3.2.1.1 硅酸乙酯的水解机理.....	29
3.2.1.2 硅酸乙酯的碱性水解和酸性水解.....	30
3.2.1.3 以尿素作为催化剂时硅酸乙酯的水解.....	31
3.2.2 二氧化硅溶胶化学结构.....	33
3.2.3 二氧化硅溶胶的微观形貌.....	37
3.3 氧化铝-二氧化硅溶胶表征	38
3.4 二氧化硅溶胶对氧化铝高温相变的影响	41
3.4.1 TG-DTA分析.....	41

3.4.2 XRD分析.....	43
3.4.3 SEM分析.....	48
3.4.4 TEM分析.....	55
3.5 SiO ₂ 对氧化铝高温相变的影响机理.....	57
3.6 本章小结.....	59
第四章 氧化铝纤维的制备与表征	60
4.1 甩丝工艺条件对纤维棉质量的影响.....	60
4.1.1 溶胶粘度.....	60
4.1.2 热风温度.....	62
4.2 氧化铝凝胶纤维干燥与热处理.....	63
4.2.1 凝胶纤维的干燥.....	63
4.2.2 凝胶纤维的热处理.....	64
4.2.3 与Saffil纤维比较.....	67
4.3 本章小结.....	68
第五章 结论、创新点和展望	69
5.1 结论.....	69
5.2 创新点.....	70
5.3 展望.....	70
参考文献	71
攻读硕士期间论文发表情况	78
致 谢	79

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
List of Figures	V
List of Tables	VII
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background of alumina fibers	1
1.2 Methods for producing alumina fibers	2
1.2.1 Du Pont method	2
1.2.2 Sumitomo method	2
1.2.3 ICI method	3
1.2.4 Impregnation method	3
1.2.5 Sol-gel method	3
1.3 Current status of alumina fibers	4
1.3.1 Abroad	4
1.3.2 Domestic	7
1.3.3 Status quo of alumina fibers	8
1.4 Mechanism and control of high temperature phase transformation of alumina gel fibers	11
1.4.1 Phase transformation of alumina	11
1.4.2 Effect of silica on phase transformation of alumina	12
1.5 Scientific problem needed to solve in this paper	15
Chapter 2 Experiments	16
2.1 Materials and equipment	16
2.1.1 Raw materials and reagents	16
2.1.2 Equipment and apparatus	16
2.2 Preparation of alumina fibers	18
2.2.1 Preparation of alumina sol	18

2.2.2 Preparation of silica sols.....	18
2.2.3 Preparation of alumina gel fibers	19
2.2.4 Drying and heat treatment of alumina gel fibers	19
2.3 Analysis and characterization	20
2.3.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	20
2.3.2 Nuclear magnetic resonance (^{27}Al NMR, ^{29}Si NMR).....	21
2.3.3 X-ray Diffraction (XRD).....	21
2.3.4 pH value.....	21
2.3.5 Viscosity	21
2.3.6 Particle size distribution	21
2.3.7 Thermal analysis (TG-DTA)	22
2.3.8 Scanning electron microscope (SEM)	22
2.3.9 Transmission electron microscope (TEM)	22
Chapter 3 Preparation and characterization of alumina sol and silica sols.....	23
3.1 Alumina sol.....	23
3.1.1 Chemical structure of alumina sol	23
3.1.2 Morphology of alumina sol	28
3.2 Silica sols	29
3.2.1 The stability of silica sols	29
3.2.1.1 Hydrolysis mechanism of ethyl orthosilicate.....	29
3.2.1.2 Basic hydrolysis and acid hydrolysis of ethyl orthosilicate.....	30
3.2.1.3 Silica sol catalyzed with urea.....	31
3.2.2 Chemical structure of silica sols	33
3.2.3 Morphology of silica sols	37
3.3 Characterization of alumina-silica sols	38
3.4 Effect of silica sols on phase transformaion of alumina gel.....	41
3.4.1 TG-DTA analysis.....	41

3.4.2 XRD analysis	43
3.4.3 SEM analysis	48
3.4.4 TEM analysis	55
3.5 Mechanism of silica sols on phase transformation of alumina	57
3.6 Summary	59
Chapter 4 Preparation and characterization of alumina fibers.....	60
4.1 Effect of fiberizing conditions on the quality of alumina fibers	60
4.1.1 Viscosity of the sol	60
4.1.2 Drying temperature	62
4.2 Drying and heat treatment of alumina gel fibers.....	63
4.2.1 Drying of gel fibers	63
4.2.2 Heat treatment of gel fibers	64
4.2.3 Comparison with commercial Saffil fibers.....	67
4.3 Summary	68
Chapter 5 Conclusions, innovation and perspective	69
5.1 Conclusions	69
5.2 Innovation	70
5.3 Perspective.....	70
Reference.....	71
Published papers.....	78
Acknowledgements.....	79

摘 要

本论文以铝溶胶和二氧化硅溶胶为原料,采用离心甩丝技术制备了氧化铝陶瓷纤维。铝溶胶采用金属铝粉和氯化铝反应合成,二氧化硅溶胶为市售的利用水玻璃通过离子交换生产的 SW30,或者以硅酸乙酯(S40)为原料,以氨水、盐酸或者尿素为催化剂通过水解聚合实验室合成。采用 ^{29}Si NMR、 ^{27}Al NMR、FTIR、TG-DTA、XRD、SEM、TEM 等技术系统地研究了不同二氧化硅溶胶的化学结构及其对氧化铝凝胶高温相变的影响规律和机理。

研究发现,SW30 二氧化硅溶胶粒子为球型,平均粒径约 22nm;硅酸乙酯(S40)经碱性水解(NH_4OH)得到的二氧化硅溶胶也为球型,平均粒径约 12nm,稳定性好;酸性水解(HCl)得到的二氧化硅溶胶具有线型结构,平均粒径约 1~2nm,稳定性差,容易凝胶化;中性水解(Urea)得到含有大量活性单硅酸的二氧化硅溶胶,溶胶粒径大约 5~7nm,稳定性较好。将铝溶胶和二氧化硅溶胶混合后得到的铝硅溶胶,它们并不是简单的物理混合,而是发生了化学反应。酸性(HCl)水解和中性(Urea)的二氧化硅溶胶粒子尺度小,比表面积大,对氧化铝溶胶具有较好的包覆作用,并且二氧化硅溶胶表面大量的 Si-OH 与铝溶胶表面的 Al-OH 相互作用形成 Si-O-Al 化学连接。在后续热处理过程中, Si-O-Al 转化成无定型的界面层,有效阻止了过渡相氧化铝微晶的聚集,从而阻止了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 成核与长大,抑制了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相变的发生。相比之下,市售的 SW30 和硅酸乙酯碱性水解形成的球型二氧化硅溶胶粒子尺度大,比表面积低,对铝溶胶粒子的包覆能力较弱,形成的 Si-O-Al 含量低,无法有效地阻止氧化铝凝胶粒子之间聚集,因此对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相变抑制效果较差。

以尿素为催化剂的二氧化硅溶胶对氧化铝高温相变抑制效果好,并且溶胶稳定性较高,因此适合用于氧化铝纤维的制备。本研究以该二氧化硅溶胶与铝溶胶混合制备了具有良好稳定性的硅铝溶胶,探讨了甩丝工艺对氧化铝纤维棉质量的影响。研究发现,当硅铝溶胶粘度为 1.5~3.5Pa·s,甩丝热风温度为 45~50℃,甩丝盘转速为 12000rpm 时,可以获得平均直径为 5~7 μm 的凝胶纤维,通过高温热处理后可以获得平均直径~3 μm 、渣球含量低的氧化铝纤维棉。

关键词：氧化铝纤维；二氧化硅溶胶；相变；溶胶-凝胶

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

In this work, alumina fiber is prepared from alumina sol and silica sol by sol-gel method. Centrifugal spinning is used for fiber forming. Alumina sol is synthesized by the reaction of aluminum metal powder (Al) and crystalline aluminum chloride hydrated ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) solution. Silica sols are synthesized through hydrolysis of ethyl orthosilicate(S40) in ethanol/water solution and with ammonium hydroxide, hydrochloric acid or urea as catalyst. Commercial silica sol SW30 which is produced by ion-exchange of water glass is also used as silica source. ^{29}Si NMR、 ^{27}Al NMR、FTIR、TEM and XRD are used to analyze the chemical structures of the silica sols and alumina-silica sols. The suppressive effect of silica on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystallization during heat treatment and the underlining mechanisms are studied.

Analysis results show that the commercially available silica sol SW30 is spherical with an average size of 22nm; the silica sol catalyzed with NH_4OH also has spherical particle shape with an average size of 12nm and is stable; the silica sol hydrolyzed with HCl as the catalyst (S40-HCl) has linear chain structure with an average size of 1nm~2nm, but is less stable and easily gels; the silica sol catalyzed with urea (S40-Urea) contains a high concentration of highly reactive silicic acid $\text{Si}(\text{OH})_4$. The particle size of S40-Urea sol is 5~7nm and it is much stable. We can get the alumina-silica sols by mixing alumina sol and silica sols. It is not a simple physical mixing, but rather the chemical reaction. The silica sols of S40-HCl and S40-Urea can coat the alumina sol particles effectively as the result of the chemical interaction between the Si-OH groups on the surface of silica sol and the Al-OH groups on the surface of alumina sol to form the Al-O-Si linkage. In the subsequent heating, the Al-O-Si is transformed into amorphous interface film, separating the transitional alumina crystallites from coarsening. Consequently, the nucleation and crystal growth of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is impeded, and the phase transformation to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is suppressed. In contrast, the spherical silica sols of S40- NH_4OH and SW30 have much bigger

particle size. They can not coat the alumina sol particles effectively, so that the concentration of Al-O-Si linkage is low. The Al-O-Si film formed during heating can not efficiently cover the transitional alumina crystallites to stop them from coarsening. Therefore, the suppressive effect on the phase transformation to α -Al₂O₃ is much weaker.

The silica sol catalyzed with urea (S40-Urea) can efficiently suppresses the phase transformation to α -Al₂O₃ and its stability is high. Therefore, it is suitable for the preparation of alumina fiber. It has been found that high quality alumina wool can be produced with the sol viscosity of 1.5~3.5Pa·s, drying temperature of 45~50°C and rotation speed of 12000rpm. The average diameter of the as-prepared gel fiber is 5~7μm with very low shot content. After firing, alumina wool with an average diameter of 3μm is obtained.

Key Words: Alumina Fiber; Silica Sol; Phase Transformation; Sol-Gel.

论文插图

- 图 1.1 θ - Al_2O_3 向 α - Al_2O_3 转变过程中 α - Al_2O_3 晶粒形核长大的示意图
- 图 1.2 表面相邻颗粒间的脱羟基模型
- 图 2.1 铝溶胶合成工艺流程
- 图 2.2 氧化铝纤维制备工艺流程
- 图 2.3 纤维 SEM 样品的制作方法
- 图 3.1 Al_{13} 结构示意图
- 图 3.2 氧化铝凝胶的 FTIR 谱图
- 图 3.3 铝溶胶 ^{27}Al NMR 谱图
- 图 3.4 Al_{30} 结构示意图
- 图 3.5 铝溶胶粒径分布图
- 图 3.6 铝溶胶 TEM 图
- 图 3.7 反应体系的原位 pH-时间曲线
- 图 3.8 四种二氧化硅溶胶的 ^{29}Si NMR 谱图
- 图 3.9 四种二氧化硅凝胶 FTIR 谱图
- 图 3.10 四种二氧化硅 TEM 图 (a) SW30, (b) S40- NH_4OH , (c) S40- HCl , (d) S40-Urea
- 图 3.11 氧化铝-二氧化硅凝胶 FTIR 谱图
- 图 3.12 氧化铝-二氧化硅溶胶 ^{29}Si NMR 谱图
- 图 3.13 氧化铝-二氧化硅溶胶 ^{27}Al NMR 谱图
- 图 3.14 氧化铝-二氧化硅凝胶热分析曲线 (a) TG, (b) DTA
- 图 3.15 氧化铝-二氧化硅凝胶在不同温度热处理的 XRD 谱图 (\bullet = α - Al_2O_3 , \blacksquare = γ - Al_2O_3 , \square = δ - Al_2O_3 , \circ = θ - Al_2O_3 , ∇ =Mullite)
- 图 3.16 氧化铝晶粒尺寸与热处理温度的关系
- 图 3.17 900 $^\circ\text{C}$ 热处理纤维 SEM 图
- 图 3.18 1250 $^\circ\text{C}$ 热处理纤维 SEM 图
- 图 3.19 1300 $^\circ\text{C}$ 热处理纤维 SEM 图

- 图 3.20 1400℃热处理纤维 SEM 图
- 图 3.21 1250℃热处理纤维 TEM 图
- 图 4.1 铝硅溶胶粘度随固含量的变化图
- 图 4.2 氧化铝凝胶纤维直径随粘度的变化图
- 图 4.3 氧化铝凝胶纤维数码照片
- 图 4.4 氧化铝凝胶纤维 SEM 照片
- 图 4.5 氧化铝凝胶纤维的 TG-DTA 图
- 图 4.6 不同热处理温度下氧化铝纤维的 XRD 谱图 ($\square=\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\circ=\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\Delta=\text{Mullite}$)
- 图 4.7 1250℃热处理后的氧化铝纤维数码照片
- 图 4.8 商品 Saffil 纤维经后 1250℃热处理的 XRD 谱图
- 图 4.9 Saffil 纤维经 1250℃热处理后 SEM 图

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库